PAT-NO: JP409277700A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09277700 A
TITLE: LIQUID-LIKE COMPOSITION FOR LASER MARKING, ARTICLE AND METHOD FOR MARKING
PUBN-DATE: October 28, 1997
INVENTOR-INFORMATION:
NAME
NIIMOTO, HARUKI
HAYASHIBARA, SHOICHI
SAITO, MITSUYO
ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
NIPPON KAYAKU CO LTD N/A
APPL-NO: JP08110571
APPL-DATE: April 8, 1996
INT-CL (IPC): B41M005/26
ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide excellent spray coating, gravure printability without solvent, and excellent properties of adhesive properties, heat resistance, water resistance, moisture resistant heat and color development by incorporating energy beam curable resin and laser beam absorbing compound as indispensable components, and specifying the viscosity.

SOLUTION: The composition for laser marking comprises energy beam curable resin, and compound for absorbing laser beam as indispensable components so that the viscosity at 60°C by E type visometer is 20cPs or less. The energy beam curable resin is curable by ultraviolet ray or electron beam, and radical polymerization type is preferable. The compound for absorbing the laser has laser beam absorbing capacity to exhibit white color by emitting the laser, polyvalent metal hydroxide, organic aluminum compound, or salts of boric acid, silicic acid, phosphoric acid, oxalic acid. The molding to be marked with the composition for marking is coated by a spray coating method, irradiated with an energy beam to be cured, and irradiated with laser beam to obtain a white mark.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)**公開特許公報**（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平9－277700

(43)公開日　平成９年(1997)10月28日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｂ４１Ｍ　5/26			Ｂ４１Ｍ　5/26	Ｓ

審査請求　未請求　請求項の数20　ＦＤ　（全 10 頁）

(21)出願番号　特願平8－110571

(22)出願日　平成８年(1996)４月８日

(71)出願人　000004086
日本化薬株式会社
東京都千代田区富士見１丁目11番２号

(72)発明者　新本　昭樹
埼玉県与野市鈴谷７－６－２－906

(72)発明者　林原　昌一
埼玉県与野市上落合1090

(72)発明者　西頭　光代
神奈川県横浜市神奈川区三ツ沢下町20－23－1005

(54)【発明の名称】　レーザーマーキング用液状組成物、物品及びマーキング方法

(57)【要約】
【課題】溶剤、分散剤を使用しなくとも低粘度の組成物であってスプレー塗装、グラビア印刷に適した粘度を有し、更に硬化物が堅牢性、密着性、透明性に優れるレーザー光の照射により鮮明な白色に発色するマーキング用液状組成物の開発。
【解決手段】エネルギー線硬化性樹脂、レーザー光を吸収する化合物を必須成分として含有し、６０℃でのＥ型粘度計での粘度が２０ｃｐｓ以下であるレーザーマーキング液状組成物。

9/26/2006, EAST Version: 2.0.3.0

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】エネルギー線硬化性樹脂、レーザー光を吸収する化合物を必須成分として含有し、６０℃でのＥ型粘度計での粘度が２０ｃｐｓ以下であるレーザーマーキング用液状組成物。

【請求項２】エネルギー線硬化性樹脂が６０℃でのＥ型粘度計での粘度が２０ｃｐｓ以下の樹脂である請求項１のレーザーマーキング用液状組成物。

【請求項３】エネルギー線硬化性樹脂が分子内に環状構造を有するアクリレート系樹脂とそれ以外のエネルギー線硬化性樹脂からなり、そのどちらか一方もしくは双方の樹脂の粘度が２５℃でのＥ型粘度計による値で５０ｃｐｓ以下である請求項２の液状組成物。

【請求項４】分子内に環状構造を有するアクリレート系樹脂がジシクロペンタニル環、ジシクロペンテニル環、イソボルネン環、モルホリン環、ベンゼン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、ピペリジン環、ナフタレン環、ピペラジン環、ピリミジン環、フラン環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピリジン環、ピコリン環、キナゾリン環、アントラセン環またはフルオレン環を有するアクリレート系樹脂である請求項３の液状組成物。

【請求項５】分子内に環状構造を有し、２５℃でのＥ型粘度計による粘度が５０ｃｐｓ以下のアクリレート系樹脂が分子内に環状構造を有するモノアクリレート系樹脂である請求項３の液状組成物。

【請求項６】分子内に環状構造を有するモノアクリレート系樹脂がジシクロペンタニル環、ジシクロペンテニル環、イソボルネン環、モルホリン環、ベンゼン環、シクロヘキサン環の一種、又は二種以上を有するモノアクリレート系樹脂である請求項５の液状組成物。

【請求項７】分子内に環状構造を有するモノアクリレート系樹脂がジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタアクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルメタアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタアクリレート、モルホリンアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、又はシクロヘキシルアクリレートである請求項５の液状組成物。

【請求項８】レーザー光を吸収する化合物が多価金属の水酸化物、有機アルミニウム化合物、硼酸塩類、珪酸塩類、燐酸塩類又は蓚酸塩類である請求項１ないし７の何れか一項のレーザーマーキング組成物。

【請求項９】レーザー光を吸収する化合物が９００～１０００cm^{-1}の範囲に赤外吸収スペクトルの吸収ピークを有する無機化合物である請求項１ないし７の何れか一項のレーザーマーキング用組成物。

【請求項１０】９００～１０００cm^{-1}の範囲に赤外吸収スペクトルの吸収ピークを有する無機化合物が水酸化アルミニウムである請求項９のレーザーマーキング用組成物。

2

【請求項１１】レーザーマーキング用組成物の固形分全量に対するエネルギー線硬化性樹脂の割合が３０～９８重量％であり、レーザー光を吸収する化合物の割合が２～７０重量％である請求項１ないし１０の何れか一項のレーザーマーキング用組成物。

【請求項１２】物品の表面に請求項１ないし１１の何れか一項のレーザーマーキング用組成物の硬化皮膜を有するレーザーマーキング用物品。

【請求項１３】物品が瓶、キャップ、カード、ラベル類又は缶である請求項１２のレーザーマーキング用物品。

【請求項１４】硬化皮膜の膜厚が３～５０μｍである請求項１２又は１３のレーザーマーキング用物品。

【請求項１５】請求項１２ないし１４の何れか一項の物品を製造するに当たり、物品の表面にスプレー塗装方法により請求項１ないし１１のレーザーマーキング用組成物を塗布した後エネルギー線を照射することを特徴とするレーザーマーキング用物品の製造法。

【請求項１６】エネルギー線が紫外線又は電子線であることを特徴とする請求項１４のレーザーマーキング用物品の製造法。

【請求項１７】請求項１２ないし１４の何れか一項記載の物品の表面に形成された硬化皮膜層にレーザー光線を照射することを特徴とするレーザーマーキング方法。

【請求項１８】レーザー光が赤外線レーザーである請求項１７のレーザーマーキング方法。

【請求項１９】赤外線レーザー光が遠赤外線レーザーである請求項１７又は１８のレーザーマーキング方法。

【請求項２０】レーザー光のエネルギーが１．０～６．０J/cm^2 である請求項１７ないし１９の何れか一項のレーザーマーキング方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は、成形物の表面にスプレーコーティングし、レーザー光線の照射により鮮明な白色マークを付与するために適した、レーザーマーキング用組成物及びレーザーマーキング方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】近年、ＩＣ、抵抗体、コンデンサ、インダクター等の電子部品、リレー、スイッチ、コネクター、印刷回路基板等の電気部品、電気製品のハウジング、自動車部品、機械部品、ケーブル、シート、包装シート、カード、食品或は医薬品等の各種容器、容器類のキャップ、ラベル等の表面へメーカー名、物品名、製造年月日、ロット番号等の文字や記号をマーキングするに当たり、マーキングインキを用いた印刷法、或いはインキジェットによるマーキング法が普及している。しかし、これらの方法は印刷からインキの乾燥に到る工程に

長時間を要すること、微細部品へのマーキングの困難さ、印刷品質の維持、管理の煩雑さ、コスト高、溶剤を使用していることによる環境汚染等の問題があって、その合理化が望まれている。

【０００３】最近、マーキングを合理化するために、部品等の表面に直接レーザー光を照射し、表面の一部分を熱分解或いは蒸発により蝕刻してマーキングするレーザーマーキング方法が行われるようになった。しかしながらこのマーキング方法においては、マーキングされるべき部品の材質が種々あるため、材質によっては鮮明なマーキングが出来なかったり、或いは着色した材料の場合、鮮明なマークが得難いといった問題点を有している。

【０００４】上記の問題点を解決する方法として、電子、電気部品、ハウジング、パッケージ等のマーキングを施すものの表面にレーザーマーキング可能なエネルギー線硬化性樹脂を塗布、硬化せしめた後レーザー光により該樹脂を蝕刻してマーキングする方法が知られている。この方法は、短時間の工程で済み、且つ、微細品へのマーキングが可能であり、良好なマーキングが得られるという利点を有している。しかし、エネルギー線硬化性樹脂を用いたレーザーマーキング対応インキの場合、通常パット印刷、オフセット印刷、或いはスクリーン印刷といった手法で塗布され、それに要求される粘度は印刷適性、基板への密着性を付与するためＥ型粘度計で数千～数万ｃｐｓという高粘度の範囲にある。しかしながら、非常に高速で生産される物品に印刷、塗布する場合はスプレー塗装、或いはグラビア印刷といった塗布方法が採られ、それに要求される粘度は一般的にＥ型粘度計で室温で５０ｃｐｓ以下という粘度が要求される。パット印刷、オフセット印刷、或いはスクリーン印刷で使用される高粘度のインキを溶剤で希釈して低粘度化を計ることが考えられるが、この場合は溶剤を揮発させる工程が余分に必要なこと、溶剤の大気中への拡散による大気汚染の問題があることから現実的には不可能な手段である。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】無溶剤でスプレー塗装、或いはグラビア印刷適性に優れ、且つ、基材への密着性、耐熱性、耐水性、耐湿熱性、発色性に優れるスプレーコーティングに適した白発色のレーザーマーキング組成物が求められている。

【０００６】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に到ったものである。即ち、本発明は、（１）エネルギー線硬化性樹脂、レーザー光を吸収する化合物を必須成分として含有し、６０℃でのＥ型粘度計での粘度が２０ｃｐｓ以下であるマーキング用液状組成物、（２）エネルギー線硬化性樹脂が６０℃でのＥ型粘度計での粘度が２

０ｃｐｓ以下の樹脂である（１）のレーザーマーキング用液状組成物、（３）エネルギー線硬化性樹脂が分子内に環状構造を有するアクリレート系樹脂とそれ以外のエネルギー線硬化性樹脂からなり、そのどちらか一方もしくは双方の樹脂の粘度が２５℃でのＥ型粘度計による値で５０ｃｐｓ以下である（２）の液状組成物、（４）分子内に環状構造を有するアクリレート系樹脂がジシクロペンタニル環、ジシクロペンテニル環、イソボルネン環、モルホリン環、ベンゼン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、ピペリジン環、ナフタレン環、ピペラジン環、ピリミジン環、フラン環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピリジン環、ピコリン環、キナリゾン環、アントラセン環またはフルオレン環を有するアクリレート系樹脂である（３）の液状組成物、

【０００７】（５）分子内に環状構造を有し、２５℃でのＥ型粘度計による粘度が５０ｃｐｓ以下のアクリレート系樹脂が分子内に環状構造を有するモノアクリレート系樹脂で有る（３）の液状組成物、（６）分子内に環状構造を有するモノアクリレート系樹脂がジシクロペンタニル環、ジシクロペンテニル環、イソボルネン環、モルホリン環、ベンゼン環、シクロヘキセン環の一種、又は二種以上を有するモノアクリレート系樹脂である（５）の液状組成物、（７）分子内に環状構造を有するモノアクリレート樹脂がジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、モルホリンアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、又はシクロヘキシルアクリレート、である（５）の液状組成物、

【０００８】（８）レーザー光を吸収する化合物が多価金属の水酸化物、有機アルミニウム化合物、硼酸塩類、珪酸塩類、燐酸塩類又は蓚酸塩類である（１）ないし（７）のレーザーマーキング組成物、（９）レーザー光を吸収する化合物が９００～１０００cm^{-1}の範囲に赤外吸収スペクトルの吸収ピークを有する無機化合物である（１）ないし（６）のレーザーマーキング用組成物、（１０）９００～１０００cm^{-1}の範囲に赤外吸収スペクトルの吸収ピークを有する無機化合物が水酸化アルミニウムである（９）のレーザーマーキング用組成物、（１１）レーザーマーキング用組成物の固形分全量に対するエネルギー線硬化性樹脂の割合が３０～９８重量％であり、レーザー光を吸収する化合物の割合が２～７０重量％である（１）ないし（１０）のレーザーマーキング用組成物、（１２）物品の表面に（１）ないし（１１）のレーザーマーキング用組成物の硬化皮膜を有するレーザーマーキング用物品、（１３）物品が瓶、キャップ、カード、ラベル類又は缶である（１２）のレーザーマーキ

9/26/2006, EAST Version: 2.0.3.0

5

ング用物品、（１４）硬化皮膜の膜厚が３～５０μｍである（１２）又は（１３）のレーザーマーキング用物品、

【０００９】（１５）（１２）ないし（１４）の物品を製造するに当たり、物品の表面にスプレー塗装方法により（１）ないし（１１）のレーザーマーキング用組成物を塗布した後エネルギー線を照射することを特徴とするレーザーマーキング用物品の製造法、（１６）エネルギー線が紫外線又は電子線であることを特徴とする（１５）のレーザーマーキング用物品の製造法、（１７）（１２）ないし（１４）の物品の表面に形成された硬化皮膜層にレーザー光線を照射することを特徴とするレーザーマーキング方法、（１８）レーザー光が赤外線レーザーである（１７）のレーザーマーキング方法、（１９）赤外線レーザー光が遠赤外線レーザーである（１７）又は（１８）のレーザーマーキング方法、（２０）レーザー光のエネルギーが１．０～６．０J/cm² である（１７）ないし（１９）の何れか一項のレーザーマーキング方法、に関する。

【００１０】

【発明の実施の形態】本発明のレーザーマーキング用液状組成物はエネルギー線硬化性樹脂、レーザー光を吸収する化合物を必須成分として含有し、６０℃でのＥ型粘度計での粘度が２０ｃｐｓ以下のものである。本発明で用いられるエネルギー線硬化性樹脂は、赤外線、可視光線、紫外線、電子線等のエネルギー線で硬化しうる樹脂、好ましくは紫外線、及び電子線で硬化しうる樹脂であり、ラジカル重合型、又はカチオン重合型の樹脂が挙げられるが、ラジカル重合型が好ましい。又、該樹脂としては分子内に環状構造を有するアクリレート樹脂（好ましくはモノアクリレート系樹脂）とそれ以外のエネルギー線硬化性樹脂の混合樹脂で、そのどちらか一方もしくは双方の樹脂の粘度が２５℃でのＥ型粘度計による値で５０ｃｐｓ以下であるものが基材との密着性、特にアルミニウムとの密着性の点から好ましい。

【００１１】本発明で用いられるラジカル重合型樹脂としては、例えば分子内に環状構造を有するアクリレート類、各種アルコールのモノアクリレート、ジアクリレート、トリアクリレート類、変性アルコールのアクリレート類、ビニルエーテル類等があげられる。

【００１２】分子内に環状構造を有するアクリレートとしては、例えばジシクロペンタン環、ジシクロペンテニル環、イソボルネン環、モルホリン環、ベンゼン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、ピペリジン環、ナフタレン環、ピペラジン環、ピリミジン環、フラン環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピリジン環、ピコリン環、キナゾリン環、キナゾリジン環、アントラセン環、フルオレン環を有するアクリレート類等が挙げられる。これらの分子内に環状構造を有するアクリレート類は、好ましくはジシクロペンタン環、

6

ジシクロペンテニル環、イソボルネン環、モルホリン環、ベンゼン環、シクロヘキサン環を有するアクリレートであり、更に好ましくは２５℃でのＥ型粘度計による粘度が５０ｃｐｓ以下のアクリレート類、例えば分子内に環状構造としてジシクロペンタン環、ジシクロペンテニル環、イソボルネン環、モルホリン環、ベンゼン環又はシクロヘキサン環を有するモノアクリレート類であり、具体的にはジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、モルホリンアクリレート、モルホリンメタクリレート、フェノキシジエチレングリコールメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等が挙げられる。又、基材との密着性の点からすると分子内に環状構造としてジシクロペンタン環、ジシクロペンタニル環、イソボルネン環、モルホリン環、ベンゼン環又はシクロヘキサン環を有するモノアクリレート類であり、具体的にはジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタアクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルメタアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタアクリレート、モルホリンアクリレート、モルホリンメタアクリレート、フェノキシジエチレングリコールメタアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート等が挙げられる。

【００１３】各種アルコールのモノアクリレート類としては、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、パラミルアクリレート、オレイルアクリレート、等のＣ１～Ｃ２３の飽和、又は不飽和アルコールのアクリレート類が挙げられるが、好ましくは２５℃でのＥ型粘度計による粘度が５０ｃｐｓ以下のＣ８～Ｃ２３の飽和、又は不飽和アルコールのアクリレート類であり、更に好ましくはＣ１２以上の飽和、又は不飽和アルコールのアクリレート類、例えばラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、パルミチルアクリレート、オレイルアクリレートが挙げられる。

【００１４】各種アルコールのジアクリレート、トリアクリレート類としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコールのジ、又はトリアクリレート類があげられ、好ましくはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコー

ル、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、等の多価アルコールのジ、又はトリアクリレート類であり、更に好ましくは、25℃でのE型粘度計による粘度が50cps以下のジアクリレート、トリアクリレート類、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、の多価アルコールのジ、又はトリアクリレート類であり、具体的にはジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートが挙げられ、ジエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートが好ましい。

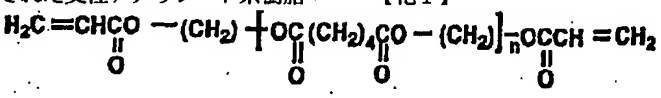
【0015】変性アルコールのアクリレート類は、一価アルコールの場合は変性により水酸基を生じる変性剤を用いて変性された変性アルコールをアクリレート化したものであり、多価アルコールの場合は多価アルコールの水酸基の一部を水酸基と反応しうる水酸基を有していても良い変性剤で変性されたアルコールをアクリレート化したものである。変性剤としてはブチロラクトン、カプロラクトン、エピクロルヒドリン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、C1～C6の脂肪族アルデヒド、ベンズアルデヒド、p－メトキシベンズアルデヒド、p－ヒドロキシベンズアルデヒド、p－ニトロベンズアルデヒド、p－クロルベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒド類、C1～C6の脂肪族カルボン酸、安息香酸、フタル酸、p－ヒドロキシ安息香酸、p－ニトロ安息香酸、p－ヒドロキシ安息香酸、p－クロル安息香酸等の芳香族カルボン酸類、ラクトアルデヒド、タータロアルデヒド、シトロアルデヒド、ヒドロピバルアルデヒド等の水酸基を有する脂肪族アルデヒド類、乳酸、酒石酸、クエン酸、ヒドロピバリン酸等の水酸基を有する脂肪族カルボン酸類が挙げられ、好ましくはカプロラクトン、エピクロルヒドリン、ヒドロピバリルアルデヒド、ヒドロピバリン酸、エチレンオキサイドで変性された変性アクリレート系樹脂であり、更に好ましくは25℃でのE型粘度計による粘度が50cps以下のカプロラクトン、エピクロルヒドリン、ヒドロピバリルアルデヒド、ヒドロピバリン酸、エチレンオキサイドで変性された変性アクリレート系樹脂＊であり、例えば、カプロラクトン変成2－ヒドロキシアクリレート、ヒドロキシピバリン酸変成ネオペンチルグリコールジアクリレート、2－（2－（エチルオキシ）エチルオキシ）エチルアクリレートが挙げられ、カプロラクトン変性2－ヒドロキシアクリレート、ヒドロキシピバリン酸変性ネオペンチルグリコールジアクリレート、2－（2（エチルオキシエチル）エチルオキシ）エチルアルコールが好ましい。

【0016】又、上記のエネルギー線硬化性樹脂として、25℃でのE型粘度計による粘度が50cps以下の樹脂を使用する場合、25℃でのE型粘度計による粘度が50cps以上の各種アクリレート類、各種オリゴマー類、ビニルエーテル類、又はエポキシ樹脂を、液状組成物の粘度に影響を与えない程度に添加することにより密着性、硬化性をより向上させることが出来る。25℃でのE型粘度計による粘度が50cps以上の各種アクリレート類としてはジシクロペンタニル環、ジシクロペンテニル環、イソボルネン環、モルホリン環、ベンゼン環、シクロヘキサン環の一種、又は二種以上を有するアクリレート系樹脂、カプロラクトン変性アクリレート系樹脂、エピクロルヒドリン変性アクリレート樹脂、ヒドロピバリルアルデヒド変性アクリレート系樹脂、ヒドロピバリン酸変性アクリレート系樹脂、エチレンオキサイド変性アクリレート系樹脂、モノアクリレート系樹脂、ジ又はトリグリコールのアクリレート系樹脂の一種、又は二種以上のアクリレート系樹脂からなるアクリレート系樹脂であり、好ましいものとしてはエピクロルヒドリン変性1，6－ヘキサンジオールジアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチルプロパノントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、5－エチル－2－（2－ヒドロキシ－1，1－ジメチルエチル）－5－（ヒドロキシメチル）－1，3－ジオキサンジアクリル酸エステル等が挙げられる。

【0017】オリゴマー類としてはエポキシ化大豆油アクリレート、各種ビスフェノールA型エポキシ樹脂をベースとしたアクリレート、エポキシ化アマニ油アクリレート、変性ビスフェノールAジアクリレート等のエポキシアクリレートオリゴマー類、下記式（1）

【0018】

【化1】



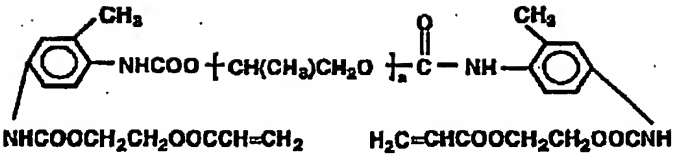
(1)

【0019】に示されるような2塩基酸と脂肪族ジオールをベースとしたポリエステルとアクリル酸の反応生成物等のポリエステルアクリレートオリゴマー類、下記式※（2）

【0020】

【化2】

9　　10



(2)

【００２１】に示されるようなポリオール又はポリエステルをベースとして脂肪族又は芳香族イソシアナートとの反応により得られる脂肪族又は芳香族ウレタンアクリレート等が挙げられる。これらオリゴマー類の添加量は組成物としての６０℃でのＥ型粘度計での粘度が２０ｃｐｓ以下になるように配合すればよいが通常２０重量％以下、好ましくは１５重量％以下、更に好ましくは１０重量％以下である。

【００２２】ビニルエーテル類としては、例えばエチルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、ｎ－ドデシルビニルエーテル、ｎ－オクタデシルビニルエーテル、２－エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、１，４－シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレンカーボネートプロペニルエーテルが挙げられ、好ましくはエチルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、ｎ－ドデシルビニルエーテル、ｎ－オクタデシルビニルエーテル、、２－エチルヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテルである。

【００２３】これらのアクリレート類、ビニルエーテル類は粘度に影響しない範囲で１種、又は２種以上用いても良く、密着性等要求物性を満足するためには混合して用いるのが一般的である。又、上記ラジカル重合型樹脂はカチオン重合型樹脂としても用いることが出来る。

【００２４】カチオン重合型樹脂としては、例えば上記のアクリレート類、ビニルエーテル類があげられ、又その他にエポキシ樹脂類が用いられる。エポキシ樹脂としてはビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＣ、４，４’－チオジフェノール、４，４’－ビフェニルフェノール、２，２’－メチレン－ビス（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレン－ビス（４－エチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリレン－ビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、トリスヒドロキシフェニルメタン、ピロガロール、レゾルシン、ベンゼントリオール類、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、１，１－ジ－４’－ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類等のポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂、上記フェノール類、フェノール類、クレゾール類、ナフトール類、フェニレン骨格、トルイレン骨格、キシリレン骨格、ナフタレン骨格等の芳香族骨格、ジシクロペンタジエン等の脂環式骨格を持つフェノール類からなるノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂が挙げられる。これらのエポキシ樹脂はアクリレート類及び／又はビニルエーテル類と混合して用いても良い。

【００２５】本発明の液状組成物においては硬化のために光開始剤の使用が好ましく、その様な開始剤としてはラジカル重合型樹脂にはチオキサントン系、アントラキノン系、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系、アミン系等の光開始剤が、又、カチオン重合型樹脂には芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、メタロセン化合物等の光開始剤が用いられる。これらの光開始剤は単独で用いても、或いは二種以上を混合して用いても良い。又、硬化を行うに当たりカチオン重合型の樹脂を用いた場合、硬化を更に完全にするために８０～１７０℃の範囲で、特に好ましくは１００～１５０℃の範囲で加熱することが望ましい。加熱時間は、その温度により異なるが、通常５～３０分間である。

【００２６】本発明で用いられるレーザー光を吸収する化合物は、レーザー光吸収能を有し、レーザー光照射により白色系の色彩を呈するものであれば特に制限ないが、該化合物自体の色彩は例えば白色や赤味白色、青味白色、黄味白色、黒色味白色等のパステル調の色彩等の白色系の色彩を有するものが好ましく、例えば多価金属の水酸化物、有機アルミニウム化合物、硼酸塩類、珪酸塩類、燐酸塩類、篠酸塩類等があげられる。本発明のレーザーマーキング組成物中のレーザー光を吸収する化合物の割合は、好ましくは２～７０重量％、より好ましくは５～６０重量％、更に好ましくは１０～５０重量％の範囲である。尚、白色系の色彩には無色透明やパステル調の有色透明等の透明性を有するものも含む。

【００２７】使用しうる多価金属の水酸化物の例として

は、例えば水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等のレーザー光照射により白色の酸化物となるものがあげられる。有機アルミニウム化合物としては、例えばアセチルアセトンアルミニウム等が挙げられる。硼酸塩類としては、例えば硼酸亜鉛、硼酸カルシウム、硼酸マグネシウム、硼酸リチウム、硼酸アルミニウム、硼酸ナトリウム、硼酸マンガン、硼酸バリウム等の硼酸の金属塩が挙げられ、これらは結合水を含んでいても無水物でも良い。珪酸塩類としてはマスコバイト、フロゴバイト、バイオタイト、セリサイト等の天然雲母、フッ素金雲母、フッ素四珪素雲母等の合成雲母、珪酸ジルコニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、ワラストナイト、ベントナイト、シリカ、含水シリカ、タルク、カオリン、クレー、珪砂、高炉スラグ、珪藻土及び橄欖石族、柘榴石族、カルシウム輝石族、準輝石族、角閃石族、蛇紋石族、長石族、準長石族に属する各種天然珪酸塩類が挙げられる。燐酸塩類としては燐酸亜鉛、第一燐酸カルシウム、第二燐酸カルシウム、第三燐酸カルシウム、第一燐酸マグネシウム、第二燐酸マグネシウム、第三燐酸マグネシウム、第一燐酸リチウム、第二燐酸リチウム、第三燐酸リチウム、燐酸アルミニウム、第一燐酸ナトリウム、第二燐酸ナトリウム、第三燐酸ナトリウム、第一燐酸カリウム、第二燐酸カリウム、第三燐酸カリウム、燐酸マンガン、燐酸マンガンアンモニウム、燐酸ジルコニル、燐酸バリウム、水酸化アパタイト等が挙げられる。蓚酸塩類としては蓚酸カルシウム、蓚酸マグネシウム等が挙げられる。これらのうち好ましくは、水酸化アルミニウム、硼酸亜鉛、燐酸カルシウム類、雲母類、シリカ、タルク、カオリン、クレー、水酸化カルシウム、蓚酸マグネシウム類であり、更に好ましくは水酸化アルミニウム、雲母類、硼酸亜鉛であり、特に好ましくは水酸化アルミニウムである。これらの化合物は2種以上を混合して用いても良い。

【００２８】本発明で用いられるレーザー光を吸収する化合物は、９００～１０００cm^{-1}の範囲に赤外吸収スペクトルの吸収ピークを有する無機化合物であってもよい。この無機化合物は、上記範囲に吸収ピークがあればその吸収強度に関係なく使用でき、レーザー光照射により白色系の色彩を呈するものであれば特に制限ないが、該化合物自体の色彩は例えば白色や赤味白色、青味白色、黄味白色、黒色味白色等のパステル調の色彩等の白色系の色彩を有するものが好ましく、その具体例としては例えば水酸化アルミニウム、ワラストナイト、ベントナイト、含水シリカ、珪酸カルシウム、タルク、カオリン、クレー等の各種無機化合物が挙げられるが、特に好ましくは水酸化アルミニウムである。これらの無機化合物は2種以上を混合して用いても良い。尚、白色系の色彩には無色透明やパステル調の有色透明等の透明性を有するものも含む。

【００２９】本発明で用いられるレーザー光を吸収する化合物は、本発明のレーザーマーキング用組成物に透明性が要求される場合には隠蔽性の小さい無機化合物（顔料としての用途を有しないもの）が好ましい。このような無機化合物としては、レーザー光照射により白色系の色彩を呈するものであれば特に制限ないが、該化合物の色彩は例えば白色や赤味白色、青味白色、黄味白色、黒色味白色等のパステル調の色彩等の白色系の色彩を有するものが好ましく、その具体例としては例えば水酸化アルミニウム等のアルミニウム含有無機化合物が挙げられる。尚、白色系の色彩には無色透明やパステル調の有色透明等の透明性を有するものも含む。

【００３０】本発明のレーザーマーキング組成物中の上記各成分の割合は、該組成物中の固形分全量に対し、レーザー光を吸収する化合物が好ましくは2～７０重量％、より好ましくは5～６０重量％、更に好ましくは１０～５０重量％、エネルギー硬化線樹脂の割合が好ましくは３０～９８重量％、より好ましくは４０～９５重量％、更に好ましくは５０～９０重量％の範囲である。

又、本発明の組成物中のレーザー光を吸収する化合物とエネルギー線硬化樹脂の使用割合は、特に限定するものではないが、一般的には該化合物１重量部に対し、エネルギー線硬化樹脂が好ましくは０．４～５０重量部、より好ましくは１～２０重量部用いられる。

【００３１】本発明のレーザーマーキング用組成物には必要に応じてその他の添加剤等を加えることが出来る。使用しうるその他の添加剤の例としては、着色剤、分散剤、流動調節剤、離型剤、難燃剤、滑剤、光安定剤、酸化防止剤、本発明で用いられる無機化合物以外の各種充填材等のエネルギー線硬化性のコーティングで用いられる材料が挙げられる。本発明で用いることの出来る着色剤の例としてはカーボンブラック、フタロシアニン、モノアゾ、ジスアゾ、キナクリドン、アントラキノン、フラバントロン、ペリノン、ペリレン、ジオキサジン、縮合アゾ、アゾメチン、又はメチン型の各種有機色素、酸化チタン、硫酸鉛、酸化亜鉛、鉄黒、、クロムエロー、ジンクエロー、クロムバーミリオン、弁柄、コバルト紫、群青、紺青、クロムグリーン、コバルトグリーン等の無機顔料が挙げられる。その使用量は６０℃でのＥ型粘度計での粘度が２０ｃｐｓ以下になるように、又、発色の鮮明性に影響を与えない範囲で用いられ、通常は全固形文中の１ｗ／ｗ％以下の割合で用いられる。又、充填剤としては、炭酸カルシウム、アルミナ、等の本発明のレーザー光を吸収する無機化合物以外の無機充填剤、及び、ポリエチレン、ポリアミド、エポキシ樹脂、グアナミン樹脂等の有機系充填剤が挙げられる。

【００３２】本発明の組成物は基材に塗布して使用される。この組成物には、基材への塗布を容易にするため、各種の助剤を添加することが出来る。その添加量は該組成物中の全固形分０．１～４０重量％、好ましくは０．３～２５重量％程度がよい。各種の助剤としては、例え

ばジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩、脂肪酸金属塩等アニオン系、酢酸オレイルアミン、アミノプロピルアミンオレエート、テトラアルキルアンモニウム等のカチオン系、ポリエチレングリコール誘導体、多価アルコール誘導体、高級脂肪酸エステル等のノニオン系、アミノ酸、ベタイン化合物等の両性イオン系の各種分散剤、その他シリコン系、高級アルコール系、フッ素系の各種消泡剤、トリアゾール系、フェノール系、アミン系の各種光安定剤、スチルベン系、クマリン系に代表される各種蛍光染料、高級脂肪酸及びその塩、カルナウバワックス、ポリエチレンワックス、フッ素樹脂に代表される各種滑剤、本発明で使用する無機化合物以外の充填剤、二酸化チタン、炭酸カルシウム、アルミナに代表される各種隠蔽剤等が挙げられる。これらは特に限定されるものでなく、市販の各種助剤から適宜選択される。

【００３３】本発明のマーキング用組成物は、エネルギー線硬化性樹脂、レーザー光を吸収する化合物、その他必要に応じ充填剤、着色剤、分散剤、流動調節剤、離型剤、難燃剤、光安定剤、酸化防止剤等を３本ロール等の撹拌装置を使用して、好ましくは１５～３０℃の温度で混合して調製される。

【００３４】本発明のレーザーマーキング用物品は、物品の表面に上記のレーザーマーキング用組成物の硬化皮膜を有する物品である。物品としては、例えば瓶、キャップ、カード、ラベル類又は缶があげられる。物品の表面上に存在する上記のレーザーマーキング用組成物の膜厚は３～５０μｍ、好ましくは４～３０μｍ、さらに好ましくは５～２０μｍ程度である。

【００３５】本発明のレーザーマーキング用物品を製造するには、物品の表面にスプレー塗装方法により上記のレーザーマーキング用組成物を塗布した後、該塗布面に赤外線、可視光線、紫外線、電子線等のエネルギー線、好ましくは紫外線又は電子線を照射し、該組成物を硬化させればよい。

【００３６】スプレー塗装はインキを圧力下、ノズルを通すことにより数百μｍ以下の霧滴に換えて、その霧滴を基板に吹き付け塗装する方法である。霧滴化の方法としては圧縮空気を用いる方法、又インキ自体を圧力ポンプで圧縮して霧滴化する二通りの方法があるが本発明の場合はいずれの方式も取ることが可能である。本発明において３～５０μｍの均一な薄膜を得る為には、スプレーすることにより得られる霧滴は０．５μｍ～数百μｍ、好ましくは１μｍ～１００μｍ、更に好ましくは２μｍ～８０μｍである。このように小さな霧滴を得るためにはインキの粘度が最も大きな要因を占めており、インキの粘度が低いほど小さな霧滴が得られる。インキの粘度としては６０℃でのＥ型粘度計での粘度が２０ｃｐｓ以下、好ましくは５０℃でのＥ型粘度計での粘度が２

０ｃｐｓ以下、更に好ましくは４０℃でのＥ型粘度計での粘度が２０ｃｐｓ以下である。又、本発明の液状組成物（インキ）は低粘度であるため、低粘度が要求されるグラビア印刷にも適性を有する。

【００３７】ここでいうＥ型粘度計は、インキ中で円板や筒、コーンプレートなどを回転させたときに生じる抵抗から粘度や降伏価を算出する回転粘度計の一種であり、比較的少量で測定可能なことから一般に良く用いられているものである。

【００３８】本発明のレーザーマーキング方法を実施するには、例えば次の様にすればよい。即ち、本発明のマーキング用組成物を、マークを施すべき成形物にスプレー塗装法により硬化後の膜厚が３～５０μｍの膜厚になるように塗布し、エネルギー線を照射して硬化させた後、該塗装物の表面にレーザー光を照射することにより鮮明なコントラストの白色マークが得られる。照射するレーザー光としては、出力が６J/cm² 以下、好ましくは１．０～５．５J/cm² 、より好ましくは１．５～５J/cm² 、更に好ましくは２．０～４．５J/cm² のパルス型レーザー、出力が５～１００ワット以下、好ましくは１０～９０ワット以下、更に好ましくは１５～８０ワット以下のスキャニング型レーザーが好ましい。用いられるレーザーとしては、炭酸ガスレーザー、ＹＡＧレーザー、エキシマレーザー等が挙げられるが、ＴＥＡ型炭酸ガスレーザー等の赤外線レーザーが特に好ましい。

【００３９】本発明の液状組成物を塗布すべき物品の基材としてはアルミニウムや鉄等の金属板、蒸着紙、コート紙、合成紙等の紙類、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン等を素材としたプラスチックフィルム、これらのプラスチックやアクリル樹脂やＡＢＳ樹脂等の通常使用されるプラスチックを素材としたプラスチック板が挙げられる。本発明の物品としては、レーザー光によりマークを付与したいものであれば特に制限はなく、例えば、金属製の缶等の食品や医療品等の各種容器、容器類のキャップ類等やシート、包装シート、包装用フィルム、カード、ラベル、瓶、キャップ等の表面にメーカー名、内容表示、製造年月日、ロットナンバー等を表示するのに用いられる。

【００４０】尚、目的によっては硬化膜の透明性を要求される場合があるが、この場合は顔料等の隠蔽剤を使用しない方が良い。又、透明性を要求される場合、スプレーコーティング、或いはグラビア印刷以外の方法でコーティングしても良い。また、基材との密着性を向上させるためには、密着性向上剤（例えば、カヤマーＰＭ－２（日本化薬株式会社製））を使用してもよい。

【００４１】

【実施例】次に参考例、実施例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれらの参考例、実施例のみに限定されるものではない。尚、参考例、及び実施

15

例において部は重量部を意味する。

【0042】参考例　1

イソボルニルアクリレート　30部、水酸化アルミ　30部を3本ロールを用いて2回パスして分散化し発色剤インキAを得る。

【0043】参考例　2

イソボルニルアクリレート　30部　イルガキュアー184　5部（チバガイギー製光開始剤）、イルガキュアー907　2部（チバガイギー製光開始剤）、メトキノン　0．3部を80℃で溶解した後25℃に冷却して光開始剤インキBを得る。

【0044】実施例1～5

表1に示す組成比で前記の発色性インキ、開始剤インキを混合して本発明の液状組成物とした。これらの液状組成物は表1に示すように60℃でのE型粘度計による粘度は全て20cps以下であった。これらの液状組成物を本発明のマーキング剤としてノードソン社製エアレススプレーコーター（クロスカットノズルタイプ：06／16″　スプレー時間：50msec）でアルミ基板に塗装したところ、該マーキング（インキ）の霧滴化は良好であり、均一な塗膜の塗装品が得られた。これを高圧水銀灯で紫外線照射して該マーキング剤を硬化させ、硬化後の膜厚が10～15μmの試験片を得た。この試験片に、パルス型炭酸ガスレーザー照射機（レーザーテクニクス製、BLAZAR6000エネルギー密度3J／cm² ）を用いて、レーザー光を照射したところ鮮明な白色マークを得た。このマーキングされた試験片の耐水性、耐熱水性、及び耐熱試験の試験結果を表2に示す。

【0045】実施例6～7

表1に示す組成比で前記の発色インキを混合して本発明の液状組成物とした。これらの液状組成物は表1に示す＊

16

＊ように60℃でのE型粘度計による粘度は全て20cps以下であった。これらの液状組成物を本発明のマーキング剤としてノードソン社製エアレススプレーコーター（クロスカットノズルタイプ：06／16″　スプレー時間：50msec）でアルミ基板に塗装したところ、該マーキング（インキ）の霧滴化は良好であり、均一塗膜の塗装品が得られた。これに6メガラットの電子線（岩崎電気製　CB175／15／180L）を照射して該マーキング剤を硬化させ、硬化後の膜厚が10～15μmの試験片を得た。この試験片に、パルス型炭酸ガスレーザー照射機（レーザーテクニクス製、BLAZAR6000エネルギー密度3J／cm² ）を用いて、レーザー光を照射したところ鮮明な白色マークを得た。このマーキングされた試験片の耐水性、耐熱水性、及び耐熱試験の試験結果を表2に示す。

【0046】尚、表1の材料C～Jは下記アクリレート類である。

C：ペンタエリストリアクリレート

D：トリメチロールプロパントリアクリレート

E：エピクロルヒドリン変性1，6ヘキサンジオールジアクリレート

F：ビスフェノールAエポキシ樹脂（日本化薬製　R－114）

G：エチレンオキサイド変性トリメチルプロパノントリアクリレート

H：ネオペンチルグリコールジアクリレート

I：イソボルニルアクリレート

J：ジシクロペンタニルアクリレート

【0047】

【表1】

表1

実施例	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	粘度
1	60	37.3	10						30		13
2	60	37.3		10						30	11
3	60	37.3			10				30		12
4	60	37.3				10		10	20		15
5	60	37.3					10			30	10
6	60		10						30		11
7	60				10				30		11

【0048】　※　※【表2】

表2

実施例	透明性	発色性	耐水性	耐熱水性	耐熱性	密着性
1	○	○	○	○	○	○
2	○	○	○	○	○	○
3	○	○	○	○	○	○
4	○	○	○	○	○	○
5	○	○	○	○	○	○
6	○	○	○	○	○	○
7	○	○	○	○	○	○

9/26/2006, EAST Version: 2.0.3.0

【0049】表2の評価結果は下記の評価法により測定した。
（1）透明性：アルミニウム試験片の金属色が維持されているかどうかを目視判定した。
○：塗膜が透明でアルミニウム下地が明瞭に確認できる。
△：塗膜が半透明でアルミニウム下地の金属色がなんとか見える。
×：塗膜が乳白色でアルミニウム下地の金属色が全く見えない。
（2）発色性：試験片のマーキング部分を目視判定。
○：鮮明なマークが確認できる。
△：マークがなんとか見える。
×：マークが全く判読できない。
（3）耐水性：マーキングした試験片を5℃の冷水に1週間浸漬した後、表面の水分をふき取りマークの状態を目視判定。
○：鮮明なマークが確認できる。
△：マークがなんとか見える。
×：マークが全く判読できない。
【0050】（4）耐熱水性：マーキングした試験片を63℃の温水に1時間浸漬した後、表面の水分をふき取りマークの状態を黙視判定。
○：鮮明なマークが確認できる。
△：マークがなんとか見える。
×：マークが全く判読できない。
（5）耐熱性：マーキングした試験片を210℃の雰囲気下に10分放置した時の塗膜、及びマーク部の状態を目視判定した。
○：塗膜にひび割れ等の異常が無く、鮮明なマークが確認できる。
△：塗膜にひび割れが入っているが、マークがなんとか見える。
×：塗膜が剥がれ、マークが全く判読できない。
（6）密着性：試験片上の塗膜を貫通して、アルミ基板に達する切り傷を碁盤目状に付け、この碁盤目の上に粘着テープをはり、はがした後の塗膜の付着状態を目視判定した。
○：切り傷の交点にわずかな剥がれがあるが、正方形の一目一目に剥がれがない。
△：切り傷の交点に剥がれがあって、欠損部の面積が全正方形の面積の5～15%。
×：剥がれの面積が全正方形面積の65%以上。
【0051】表2より本発明のマーキング組成物は金属との密着性や透明性に優れ、且つ、発色性、耐水性、耐熱水性、耐熱性に優れることが判る。
【0052】
【発明の効果】低粘度であってスプレー塗装、グラビア印刷に適した粘度を有し、レーザー光の照射により鮮明な白色に発色するマーキング用組成物、及び、鮮明な白色に発色し、更に堅牢性、金属との密着性や透明性に優れるマーキング用組成物並びに同組成物を用いたレーザーマーキング方法が提供される。